

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

XP-002276588.

P.D. 00-00-00	2
P. 1-2	

5/10 - (C) FILE CAPLUS

ACCESSION NUMBER: 1998:498623 CAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 129:161422
ENTRY DATE: Entered STN: 11 Aug 1998
TITLE: Preparation of aromatic cyanomethylamines from aromatic dinitriles
INVENTOR(S): Miura, Kaneo; Suyama, Sukeishi; Kondo, Hideyuki; Morikawa, Kohei
PATENT ASSIGNEE(S): Showa Denko K. K., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese

INT.- PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07C255-58
SECONDARY: B01J025-00; B01J025-02; C07C253-30; C07B061-00
CLASSIFICATION: 25-20 (Benzene, Its Derivatives, and Condensed Benzenoid Compounds)
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10204048	A2	19980804	JP 1997-15106	19970129
				JP 1997-15106	19970129

OTHER SOURCE(S): CASREACT 129:161422

ABSTRACT:

Arom. cyanomethylamines are prepd. by hydrogenation of arom. dinitriles in the presence of 0.1-10 wt.% (of the dinitriles) Raney Ni and/or Co catalyst activated in solvents under H. Raney Ni was autoclaved with MeOH at 100.degree. and 5 kg/cm² H for 2 h for activation. Terephthalonitrile was hydrogenated over the activated Raney Ni at 100.degree. and 10 kg/cm² H to give 80% p-cyanobenzylamine.

SUPPL. TERM: arom cyanomethylamine prepn; nitrile hydrogenation catalyst Raney nickel cobalt; cyanobenzylamine prepn terephthalonitrile hydrogenation Raney catalyst; activation Raney catalyst hydrogen methanol solvent

INDEX TERM: Nitriles, preparation
ROLE: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
(amino; prepn. of arom. cyanomethylamines from arom. dinitriles with activated Raney catalysts)

INDEX TERM: Nitriles, reactions
ROLE: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(dinitriles; prepn. of arom. cyanomethylamines from arom. dinitriles with activated Raney catalysts)

INDEX TERM: Solvents
(org., in catalyst activation; prepn. of arom. cyanomethylamines from arom. dinitriles with activated Raney catalysts)

INDEX TERM: Hydrogenation catalysts

(prepn. of arom. cyanomethylamines from arom.
dinitriles with activated Raney catalysts)

INDEX TERM:

Alcohols, uses

ROLE: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)

(solvents, in catalyst activation; prepn. of arom.
cyanomethylamines from arom. dinitriles with
activated Raney catalysts)

INDEX TERM:

1333-74-0, Hydrogen, reactions

ROLE: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(catalyst activation by; prepn. of arom.
cyanomethylamines from arom. dinitriles with
activated Raney catalysts)

INDEX TERM:

7440-02-0, Raney nickel, uses 7440-48-4, Cobalt,
uses

ROLE: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(prepn. of arom. cyanomethylamines from arom.
dinitriles with activated Raney catalysts)

INDEX TERM:

10406-24-3P , 3-Cyanobenzylamine 10406-25-4P,
p-Cyanobenzylamine

ROLE: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)

(prepn. of arom. cyanomethylamines from arom.
dinitriles with activated Raney catalysts)

INDEX TERM:

91-15-6, Phthalonitrile 623-26-7, Terephthalonitrile
626-17-5 , Isophthalonitrile

ROLE: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(prepn. of arom. cyanomethylamines from arom.
dinitriles with activated Raney catalysts)

INDEX TERM:

64-17-5, Ethanol, uses 67-56-1, Methanol, uses

ROLE: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)

(solvent, in catalyst activation; prepn. of arom.
cyanomethylamines from arom. dinitriles with
activated Raney catalysts)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204048

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 7 C 255/58		C 0 7 C 255/58
B 0 1 J 25/00		B 0 1 J 25/00 X
25/02		25/02 X
C 0 7 C 253/30		C 0 7 C 253/30
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00 3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 4 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-15106

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月29日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 三浦 統生

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(72) 発明者 須山 右石

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(72) 発明者 近藤 英幸

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族シアノメチルアミンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低い添加量のラネー触媒で芳香族ジニトリルの2つのニトリル基の一方のみを水素化し、芳香族シアノメチルアミンを製造する方法において、低温低圧下の反応で、芳香族ジニトリルを高転化率で反応させ、高収率で製造する。

【解決手段】 溶媒中において水素雰囲気下で活性化させたニッケルおよび／またはコバルトを含有するラネー触媒を芳香族ジニトリルの0.1～10重量%存在させ芳香族ジニトリルを水素還元することの特徴とする芳香族シアノメチルアミンの製造方法。

(2)

特開平10-204048

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒中において水素雰囲気下で活性化させたニッケルおよび／またはコバルトを含有するラネー触媒を芳香族ジニトリルの0.1～10重量％存在させ芳香族ジニトリルを水素還元することを特徴とする芳香族シアノメチルアミンの製造方法。

【請求項2】 溶媒中において水素雰囲気下で活性化させたニッケルおよび／またはコバルトを含有するラネー触媒を芳香族ジニトリルの0.5～5重量％存在させ芳香族ジニトリルを水素還元することを特徴とする芳香族シアノメチルアミンの製造方法。

【請求項3】 温度が室温～200℃で水素の分圧が0.1～50kg/cm²で活性化を行う請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 ラネー触媒がラネーニッケルまたは変性ラネーニッケルである請求項1～3記載の製造方法。

【請求項5】 溶媒がアルコールを含む溶媒である請求項1～4記載の製造方法。

【請求項6】 溶媒がメタノールである請求項1～5記載の製造方法。

【請求項7】 芳香族ジニトリルがフタロニトリル、イソフタロニトリルまたはテレフタロニトリルである請求項1～6記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性化させたニッケルおよび／またはコバルトを含有するラネー触媒の存在下、芳香族ジニトリルの一方のニトリル基のみを水素還元させる芳香族シアノメチルアミンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族シアノメチルアミンは、医薬、農薬、高分子添加剤その他有機化合物の原料、中間体として有用な物質であり、例えば、m-またはp-シアノベンジルアミンを加水分解することにより、有用な対応するm-またはp-アミノメチル安息香酸を容易に得ることができる。

【0003】芳香族ジニトリルの2つのニトリル基の一方のみに水素を添加し、芳香族シアノメチルアミンを得る方法には、例えば特開昭49-85041号公報に記載されている方法がある。この方法は触媒としてパラジウムを担体に担持した触媒を使用するが、液体アンモニアおよび無機アルカリの添加が必須で、反応圧力も200kg/cm²と高圧である。また、特表平6-507909号公報には、ラネーニッケル、ラネーコバルトを触媒として用いた、脂肪族ジニトリルの一方のニトリル基のみを水素化してアミノニトリルを製造する方法が示されている。この方法では、芳香族ジニトリルに関する記載はなく、脂肪族ジニトリルの転化率を上げると、アミノニトリルへの選択性が低下するという欠点があっ

た。

【0004】特表平7-502040号公報においては、2つ以上のニトリル基を有するニトリル化合物の部分水素化によるアミノニトリルの製造方法が提案されている。この方法は、ナトリウムメトキサイドなどのアルカノラートで前処理したラネーニッケルを触媒として用いている。しかし、この方法では実質的には溶媒の脱水を行うことが必須であり、圧力も70気圧と高圧で、しかも、比較的高価で取扱いの不便なアルカノラートを使用しなければならない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、芳香族ジニトリルの2つのニトリル基の一方のみを水素化し、芳香族シアノメチルアミンを製造する方法において、できるだけ少ない触媒量で、かつ低温低圧下の反応により、芳香族ジニトリルを高転化率で反応させ、しかも高収率で芳香族シアノメチルアミンを製造することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ニッケルおよび／またはコバルトを含有するラネー触媒をそのまま用い、反応温度、水素圧力、溶媒、反応時間、触媒添加量を種々選択して芳香族ジニトリルの水素添加反応を試みた。しかし、触媒の添加量が少ない範囲では、反応物である芳香族ジニトリルの転化率は低く、十分な収率で芳香族シアノメチルアミンを得ることができなかった。また、触媒の添加量を増やすに従い、転化率は向上するが、同時に、その2個のニトリル基がともに水素化されたジアミンの生成が増加するため、芳香族シアノメチルアミンの収率はほとんど増加しなかった。従って、ニッケルおよび／またはコバルトを含有するラネー触媒をそのまま使用しても、芳香族ジニトリルを高転化率で反応させ、高収率で芳香族シアノメチルアミンを製造することは困難であった。そこで本発明者らは、芳香族ジニトリルを高転化率で反応させ、高収率で芳香族シアノメチルアミンを製造する触媒を見出すべく、鋭意研究を行った結果、触媒を活性化することが有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は以下の発明に関するものである。

(1) 溶媒中において水素雰囲気下で活性化させたニッケルおよび／またはコバルトを含有するラネー触媒を芳香族ジニトリルの0.1～10重量％存在させ芳香族ジニトリルを水素還元することを特徴とする芳香族シアノメチルアミンの製造方法。

(2) 溶媒中において水素雰囲気下で活性化させたニッケルおよび／またはコバルトを含有するラネー触媒を芳香族ジニトリルの0.5～5重量％存在させ芳香族ジニトリルを水素還元することを特徴とする芳香族シアノメチルアミンの製造方法。

(3)

特開平10-204048

3

4

(3) 温度が室温～200℃で水素の分圧が0.1～50 kg/cm²で活性化を行う上記1または2の製造方法。

(4) ラネー触媒がラネーニッケルまたは変性ラネーニッケルである上記1～3の製造方法。

(5) 溶媒がアルコールを含む溶媒である上記1～4の製造方法。

(6) 溶媒がメタノールである上記1～5の製造方法。

(7) 芳香族ジニトリルがフタロニトリル、イソフタロニトリルまたはテレフタロニトリルである上記1～6の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明は、芳香族ジニトリルから芳香族シアノメチルアミンを製造する水素化（水素添加）反応を活性化させたラネー触媒を一定量存在させ実施するものである。本発明において、活性化させる「ラネー触媒」とは、アルカリまたは酸に不溶な金属、例えばニッケルおよび/またはコバルトと、アルミニウム、シリコン、亜鉛、マグネシウムなどのようなアルカリまたは酸に可溶な金属との合金から、アルカリまたは酸に可溶な金属をアルカリまたは酸で溶出させて得られる多孔性金属触媒である。

【0009】本発明では、ニッケル含有のラネー触媒が好ましく使用される。ニッケル、コバルト以外の金属または金属酸化物の存在により改質された、変性ラネー触媒も用いることができる。例えば、鉄および/またはクロムにより改質された変性ラネーニッケルが挙げられる。触媒の活性化は上記のラネー触媒を溶媒中において水素雰囲気下で処理することにより行われる。この場合の水素の分圧は0.1～50 kg/cm²であり、温度は室温～200℃である。分圧が0.1 kg/cm²未満の場合や温度が室温以下の場合は活性化の効果は低く、分圧が50 kg/cm²を超えた場合や温度が200℃を超えた場合は、芳香族ジニトリルの2個のニトリル基がともに水素化されたジアミンが多く生成したり、触媒の活性が失われたりするため、芳香族シアノメチルアミンの収率が低下する傾向があり好ましくない。

【0010】活性化に使用される溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、脂肪族及び脂環式炭化水素のエーテル系溶媒、飽和脂肪族及び脂環式炭化水素系溶媒、水であり、これらの溶媒は単独で使用することもできるし、これらのいずれかを含む混合溶媒として使用することも可能である。好ましい溶媒はアルコール系溶媒を含む溶媒である。特に好ましくは、メタノールである。溶媒の使用量については特に制限はないが、触媒1重量部に対して1～1000重量部の範囲であり、好ましくは2～500重量部の範囲で実施される。

【0011】活性化に要する時間は、圧力が高い場合は短く、低い場合は長く必要であり、例えば圧力が50 k

g/cm²では10分程度、1 kg/cm²では数十時間程度を要するが、水素還元反応の基質の種類、条件によっては異なることがある。本発明の活性化は反応の抑制のため行うものではないので、触媒の活性化の段階においては、無機アルカリなどの塩基は必ずしも添加する必要はない。

【0012】次に本発明における水素還元（水素化）反応について説明する。反応時に添加される本発明の（活性化させた）触媒の量は、水素化する芳香族ジニトリルの0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。この量未満では反応速度が著しく遅く、この量を超えると、水素化される芳香族ジニトリルの、2個のニトリル基がともに水素化されたジアミンが多く生成する傾向にある。本発明の方法で水素化反応時に使用される溶媒の好ましい例を挙げると、アルコール系溶媒、脂肪族及び脂環式炭化水素のエーテル溶媒、飽和脂肪族及び脂環式炭化水素溶媒である。水素化反応溶媒は触媒の活性化に使用する溶媒と必ずしも同一である必要はないが、触媒の活性化と反応とを同一の溶媒で実施することは、溶媒の置換が不要であるという意味では利点が多い。これらの溶媒は、単独で使用することもできるし、これらのいずれかを含む混合溶媒として使用することも可能である。好ましい溶媒はアルコール系溶媒を含む溶媒である。特に好ましくは、メタノールである。溶媒の使用量は被水素化物1重量部に対して1～30重量部の範囲、好ましくは1.5～10重量部の範囲で実施される。

【0013】本発明の水素化反応において、副反応を抑えて選択性を向上させるために無機アルカリ、例えばアルカリ金属の水酸化物、もしくは炭酸塩、またはアルカリ土類金属の水酸化物、もしくは炭酸塩、あるいはアンモニアを水素化反応時に添加することができる。本発明の水素化反応は、室温から200℃、好ましくは50～130℃の範囲で行うことができる。室温未満では十分な水素化反応の速度が得られず、200℃を超える温度条件でおこなっても反応速度や収率、選択性に顕著な優位性が認められない。水素化反応の圧力は水素分圧で1～100 kg/cm²、好ましくは2～30 kg/cm²の範囲が適当である。本反応に使用される水素ガスは、必ずしも高純度である必要はなく、水素化反応に格別の影響を与えない不活性ガスなどを含有していてもよい。

【0014】本発明に使用される芳香族ジニトリルは、芳香族環にニトリル基が2個置換しているものを指す。例えばフタロニトリル、イソフタロニトリル、テレフタロニトリル、1,3-ジアノナフタレン、1,4-ジアノナフタレン、1,5-ジアノナフタレン、1,6-ジアノナフタレン、2,3-ジアノナフタレン、2,7-ジアノナフタレンなどのようなニトリル基のみが芳香族環に置換

(4)

特開平10-204048

5

している化合物が望ましく、中でもフタロニトリル、イソフタロニトリル、テレフタロニトリルが特に好ましい。また、ニトリル基の他に、さらにフッ素、塩素などのハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基またはメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が置換している化合物、例えば、2-クロロテレフタロニトリル、2-クロロ-4-メチルイソフタロニトリルなど也可以使用することができる。水素化反応は水素が理論量を前後した段階で終了させることが好ましい。

【0015】

【実施例】

実施例1

触媒の活性化

500mlオートクレーブに180mlのメタノール、2.0gのラネーニッケル触媒R-2400(W. R. グレース社製)を仕込み、室温で水素圧を5kg/cm²(ゲージ圧、以下同じ)とした。オートクレーブの攪拌、加熱を開始、温度を100℃として2時間保った。この間の最大圧力は9kg/cm²であった。室温まで冷却後、触媒を沈降させ、触媒を回収した。

水素化反応

500mlオートクレーブに180mlのメタノール、上記の活性化させたラネーニッケル触媒1.0g、50gのテレフタロニトリル、0.2gの水酸化ナトリウムを加え、常温で水素圧を10kg/cm²とした。オートクレーブの攪拌、加熱を開始、水素化反応を開始した。温度を100℃とし、水素流量を監視しながら、水素吸収量が理論値の105%になったところで反応を終了した。室温まで冷却後、触媒を濾過し、得られた反応液をガスクロマトグラフィー内部標準法で分析したところ、テレフタロニトリルの転化率は99%以上であり、p-シアノベンジルアミンの収率は80%、p-キシリレンジアミンの収率は5%であった。

【0016】実施例2

触媒の活性化

メタノールをエタノールにかえた以外は実施例1と同様の条件で活性化した。

水素化反応

実施例1と同様の条件で反応を行い、室温まで冷却後、触媒を濾過し、得られた反応液をガスクロマトグラフィー内部標準法で分析したところ、テレフタロニトリルの*

6

*転化率は99%以上であり、p-シアノベンジルアミンの収率は77%、p-キシリレンジアミンの収率は5%であった。

【0017】実施例3

触媒の活性化

実施例1と同様の条件で実施した。

水素化反応

10 テレフタロニトリルをイソフタロニトリルにかえた以外は実施例1と同様の条件で反応を行い、室温まで冷却後、触媒を濾過し、得られた反応液をガスクロマトグラフィー内部標準法で分析したところ、イソフタロニトリルの転化率は99%以上であり、m-シアノベンジルアミンの収率は82%、m-キシリレンジアミンの収率は6%であった。

【0018】比較例

500mlオートクレーブに180mlのメタノール、1.0gのラネーニッケル触媒R-2400(W. R. グレース社製)、50gのテレフタロニトリル、0.2gの水酸化ナトリウムを加え、常温で水素圧を10kg/cm²とした。オートクレーブの攪拌、加熱を開始、水素化反応を開始した。温度を100℃とし、水素流量を監視しながら反応を進めたところ、水素吸収量が理論値の88%になったところで反応が進行しなくなった。室温まで冷却後、反応液中には未反応のテレフタロニトリルが残存していた。これを触媒とともに濾過、得られた反応液をガスクロマトグラフィー内部標準法で分析したところ、p-シアノベンジルアミンの収率は47%、p-キシリレンジアミンの収率は2%であった。濾過されたテレフタロニトリルの重量とガスクロマトグラフィー内部標準法による反応液の分析からテレフタロニトリルの転化率は68%であった。

【0019】

【発明の効果】溶媒中において水素雰囲気下で活性化させたニッケルおよび/またはコバルトを含有するラネー触媒を芳香族ジニトリルの0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%存在させ水素還元を行うことにより、低温低圧下で、芳香族ジニトリルを高転化率で反応させ、その2個のニトリル基がともに水素化されたジアミンの生成を抑え、高収率で芳香族シアノメチルアミンを製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 森川 宏平

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和

電工株式会社化学品研究所内